



AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE OXIDATIVA DE BIODIESEL METÁLICO DE GIRASSOL COM ADIÇÃO DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE BHT PELO MÉTODO RANCIMAT E PDSC

Mariana Helena de O. Albuquerque¹; Amanda Duarte Gondim¹; André de Freitas Martins¹; Regina Célia de Oliveira Delgado Brasil¹; Antônio Souza de Araújo¹; Valter José Fernandes Júnior.

¹Laboratório de Combustíveis e Lubrificantes – UFRN, marianahelena.lcl@gmail.com

RESUMO – O biodiesel é composto por ésteres alquílicos de ácidos graxos saturados e insaturados de cadeias longas. Em decorrência disso, é susceptível a autooxidação. O biodiesel de girassol possui uma baixa estabilidade oxidativa, devido a sua composição química. Biodiesel de girassol foi obtido através da reação de transesterificação por rota etílica e sua estabilidade oxidativa analisada através dos métodos Rancimat e Calorimetria Exploratória Diferencial sob Pressão (PDS-C), método isotérmico. Adicionou-se BHT (antioxidante) nas proporções de 200, 400, 600, 800 e 1000 ppm, com intuito de avaliar o seu efeito sobre a estabilidade oxidativa do biodiesel. A adição de BHT se mostrou viável ao aumento da estabilidade oxidativa. No entanto, nestas proporções, não foi eficiente para elevar o período de indução a um valor superior às 6 horas determinadas pela ANP. Foi realizado o estudo de estocagem através da extrapolação dos resultados para 25 °C utilizando os períodos de indução obtidos nas temperaturas de 110, 120, 130 e 140 °C pelo Rancimat. Para o B100 sem aditivo o tempo encontrado foi de 0,10 anos o que equivale há 36 dias. Com a adição de 1000 ppm de BHT, este tempo passou a 0,30 anos (108 dias).

Palavras-chave – girassol, estabilidade oxidativa, BHT, Rancimat.

INTRODUÇÃO

O biodiesel é susceptível à oxidação quando exposto ao ar. Em função disso, a estabilidade a oxidação tem sido objeto de inúmeras pesquisas. A oxidação do biodiesel ocorre, pois os óleos vegetais utilizados como suas matérias-primas contêm compostos insaturados, os quais estão sujeitos a reações de oxidação que se processam a temperatura ambiente. Os produtos da oxidação causam corrosão nas peças do motor e formação de depósitos ocasionando obstrução nos filtros e sistema de injeção. Portanto, quanto menos sujeito à oxidação, melhor a qualidade do biodiesel no decorrer do seu ciclo útil.

O biodiesel obtido do óleo de girassol é constituído por 98 a 99% de triacilglicerídeos, com elevado teor em ácidos insaturados (cerca de 83%), sendo 72% de ácidos linolêicos, mas um reduzido





teor de em ácido linolênico ($\leq 0,4\%$). A presença destes ácidos graxos favorece ao desenvolvimento da oxidação.

No sentido de manter o biodiesel dentro das especificações impostas pela ANP, aditivos antioxidantes, de origens sintéticas e naturais, e alto valor agregado vêm sendo adicionados. Os antioxidantes apresentam-se como alternativa para prevenir a deterioração oxidativa de derivados de ácidos graxos, uma vez que são substâncias capazes de retardar a velocidade da oxidação. Antioxidantes como BHT e TBHQ são conhecidos por retardarem efeitos de oxidação no biodiesel

Este trabalho teve como objetivo estudar o efeito da adição de BHT nas proporções de 200, 400, 600, 800, 1000 ppm ao biodiesel metílico de girassol, através do método Rancimat e P-DSC.

METODOLOGIA

O biodiesel de girassol foi obtido pela reação de transesterificação através da rota metílica. A razão molar óleo/metanol utilizada foi de 1:6, com 1,0 % de KOH como catalisador. A caracterização físico-química do biodiesel de girassol foi realizada tendo com base os seguintes métodos, especificados pela ANP: índice de acidez (ASTM D 664); teor de enxofre (ASTM D5453) e viscosidade cinemática (ASTM D445). O biodiesel foi aditivado (gravimetricamente) com concentrações de 200, 400, 600, 800, 1000 de BHT. As amostras foram analisadas através do método Rancimat segundo a Norma Européia EN 14112, utilizando o equipamento de marca METROHM, modelo Rancimat 843.

O tempo inicial de oxidação (OIT) foi determinado através do método isotérmico em um calorímetro exploratório diferencial sob pressão de marca NETZSCH, modelo DSC 204 HP acoplado com célula, DSC *Pressure Cell*, sob pressão 1100 KPa, em atmosfera de ar sintético.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O rendimento da reação de transesterificação do óleo de girassol foi de aproximadamente 87,3% m/m. A Tabela 1 apresenta os resultados da caracterização físico-química do biodiesel de girassol metílico. Todos os valores estão dentro das especificações estabelecidas pela Resolução ANP N°7/2008, para comercialização do produto.

Na Figura 2, apresentam-se as curvas sobrepostas de Rancimat para o B100 de girassol sem antioxidante e os B100 de girassol aditivado com as seguintes concentrações de BHT: 200, 400, 600,





800 e 1000 ppm. A Tabela 2 lista os valores dos períodos de indução (PI) para as mesmas amostras, a diferentes temperaturas.

Observa-se que o período de indução (PI) para o B100 metílico de girassol é de 1,18 horas, a temperatura de 110 °C. Este valor não atende a especificação da ANP, que é de 6 horas.

De acordo com os valores apresentados na Tabela 2 e a extrapolação (Figura 1), observou-se que o biodiesel metílico de girassol (sem antioxidante) tem, a 25 °C, um tempo de estocagem de aproximadamente 36 dias (0,10 anos). Este é o tempo que o B100 leva para iniciar sua oxidação. Com a adição de 1000 ppm de BHT, observou-se que o tempo máximo de estocagem triplicou, passando a 108 dias (0,30 anos).

A partir dos resultados obtidos pelo Rancimat (Figura 2) e P-DSC (Figura 3) pode-se observar que a adição de BHT ao biodiesel de girassol, favorece a um aumento progressivo no período de indução oxidativa, o que, por conseguinte, melhora a qualidade do biocombustível, visto que retarda o processo de oxidação do mesmo.

No entanto, todas as amostras de B100 de girassol aditivadas com de BHT, nas diferentes concentrações, apresentaram PI fora das especificações, o que indica que o antioxidante mesmo exercendo atividade quando acrescido ao biodiesel, não é eficiente para elevar o período de indução a um valor superior às 6 horas determinadas pela ANP.

A Tabela 3 mostra uma comparação entre os resultados obtidos pelos métodos Rancimat e P-DSC. Observa-se que o aumento da estabilidade oxidativa é confirmado nas duas técnicas.

CONCLUSÃO

O B100 aditivado com BHT apresentou um aumento do PI e do OIT, ou seja, um aumento da estabilidade oxidativa, de forma progressiva com o aumento da adição do antioxidante. No entanto, nenhuma concentração foi eficiente para aumentar o período de indução a ponto de enquadrar o biodiesel de girassol na especificação ANP vigente (6,0 horas).





REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

FERRARI R., A., SOUZA, W., L. Avaliação da Estabilidade Oxidativa de Biodiesel de Óleo de Girassol com Antioxidantes. **Quim. Nova**, vol. 32, n. 1, p. 106-111, 2009.

GONDIM, A. D. Avaliação da Estabilidade Térmica e Oxidativa do Biodiesel de Algodão. . Programa de Pós-Graduação em Química, UFRN, **Tese de Doutorado**, 2009.

KNOTHE, G.; GERPEN, J., V.; KRAHL, J.; RAMOS L., P.; Estabilidade à oxidação do Biodiesel. **Manual do Biodiesel**. Tradução: Luiz Pereira Ramos. São Paulo: Editora Blucher, 2006.

MELO, M. A. R. Monitoramento da Estabilidade Oxidativa no armazenamento de Biodiesel Metílico de Soja/Mamona e Blendas em Recipientes de Vidro. Programa de Pós-Graduação em Química, UFPB, **Dissertação de Mestrado**, 2009.

POLAVKA, J., *et al.* Oxidation Stability of Methyl Esters Studied By Differential Thermal Analysis and Rancimat. **Journal Of The American Oil Chemists Society**. Vol. 82, n. 7, p. 519-524, 2005.

TAVARES M., I., A., *et al.* **Uso da Calorimetria Exploratória Diferencial Pressurizada na Avaliação Termo-Oxidativa do Biodiesel Etílico de Girassol Aditivado**. VII CBRATEC, 2010. São Pedro, SP.



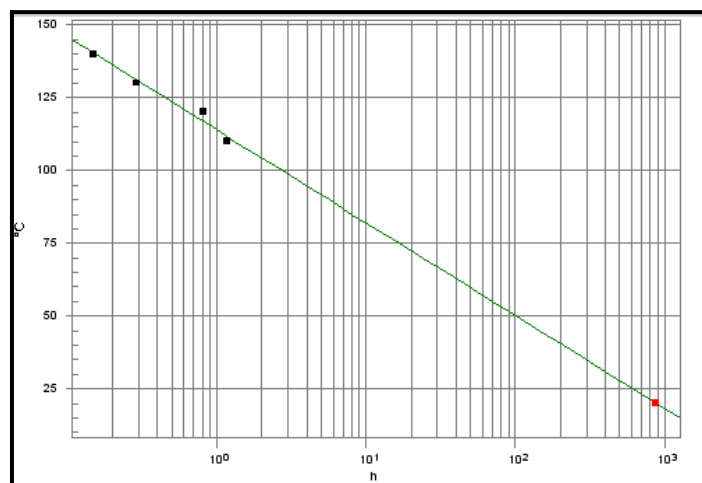


Figura 1. Estudo de estocagem do biodiesel metílico de girassol (extrapolação a 25 °C)

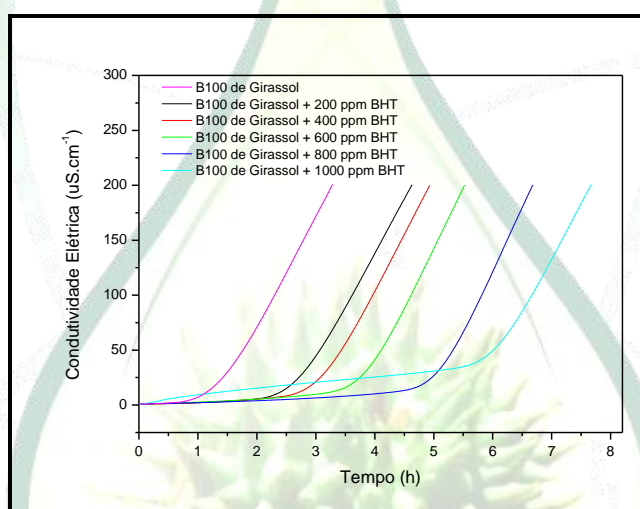


Figura 2. Curvas do Rancimat para o biodiesel metílico de girassol aditivado com diferentes concentrações de BHT.

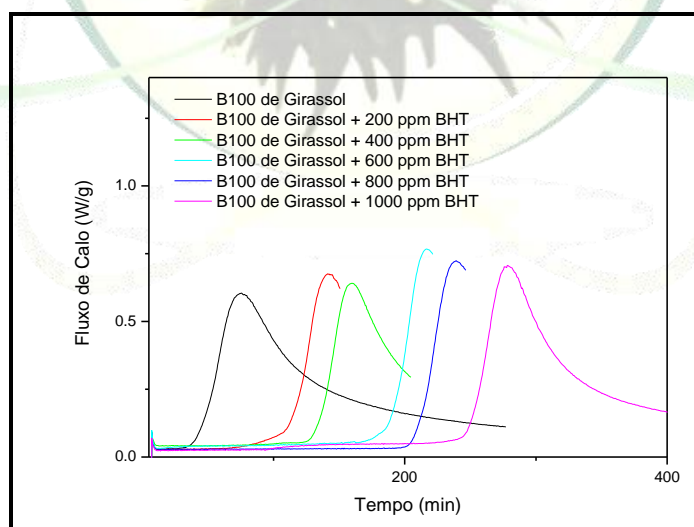


Figura 3. Curvas obtidas pelo do método isotérmico (P-DSC) para o biodiesel metílico de girassol aditivado com BHT



Tabela 1 - Características físico-químicas do biodiesel de girassol

Características	Método	Unidade	B100 metílico Girassol	Especificações
Índice de Acidez, máx	ASTM D 664	mg/KOH g	0,1927	0,5
Enxofre total, máx.	ASTM D 5453	mg/Kg	0,87	50
Viscosidade Cinemática a 40° C, máx	ASTM D 445	mm ² /s	4,2	3,0 – 6,0

Tabela 2. Valores de PI obtidos do B100 e das amostras de B100 aditivadas com BHT em diferentes temperaturas.

Amostra	Período de Indução (h)			
	110°C	120°C	130°C	140°C
B100 de girassol	1,18	0,81	0,29	0,15
B100 de girassol + 200 ppm	2,44	1,07	0,44	0,25
B100 de girassol + 400 ppm	2,81	1,32	0,76	0,38
B100 de girassol + 600 ppm	3,61	1,86	0,82	0,41
B100 de girassol + 800 ppm	4,94	2,07	0,92	0,45
B100 de girassol + 1000 ppm	5,88	2,52	1,21	0,67

Tabela 3. Valores de PI e OIT do B100 e das amostras de B100 aditivadas com BHT.

Amostra	Período de Indução (h)	OIT (min)
B100 de girassol	1,18	38
B100 de girassol + 200 ppm	2,44	98
B100 de girassol + 400 ppm	2,81	126
B100 de girassol + 600 ppm	3,61	178
B100 de girassol + 800 ppm	4,94	204
B100 de girassol + 1000 ppm	5,88	245

